

COLORING RECORDING MATERIAL

Patent number: JP10000862
Publication date: 1998-01-06
Inventor: AOKI IZUO; KINOSHITA MASAAKI
Applicant: NIPPON SODA CO LTD
Classification:
- **international:** B41M5/30; B41M5/155
- **european:**
Application number: JP19960177268 19960618
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP10000862

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coloring recording medium having high coloring sensitivity and excellent in the preservation of the texture and image by adding a kind of diphenylsulfone crosslinked compound and a kind of phenol compound.

SOLUTION: The coloring recording material contains a kind of diphenylsulfone crosslinked compound shown by formula I (X, Y represents a saturated or unsaturated hydrocarbon group of 1C-12C which may be different from each other and may have a direct chain or a branch and an ether bond) or by formula II (R7 represents a methylene or an ethylene group, T represents a hydrogen atom or an alkyl group of C1-C4, R1 -R6 represents a halogen atom, an alkyl group of C1 -C6 or an alkenyl group independently, m, p, q, r, t represents an integer of 0-4, R1 -R6 may be different when it is larger than 2, and (a) represents an integer of 0, 1 or 2), and a kind of phenol compound represented by formula III (R represents a saturated or unsaturated hydrocarbon group of 1C-12C or an aralkyl group which may have a direct chain or a branch) or by formula IV (Z represents a saturated or unsaturated hydrocarbon group of 1C-12C which may have an ether bond and a direct chain or a branch).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-862

(43)公開日 平成10年(1998)1月6日

(51)Int.Cl.⁸
B 41 M 5/30
5/155

識別記号

庁内整理番号

F I

B 41 M 5/18
5/12

108
108

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全12頁)

(21)出願番号 特願平8-177268

(22)出願日 平成8年(1996)6月18日

(71)出願人 000004307

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72)発明者 青木 伊豆男

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達
株式会社機能製品研究所内

(72)発明者 木下 公明

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達
株式会社機能製品研究所内

(74)代理人 弁理士 東海 裕作

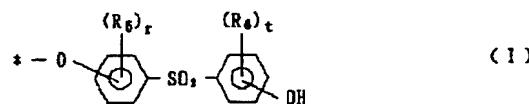
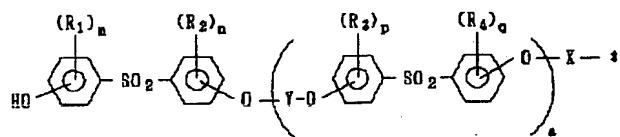
(54)【発明の名称】 発色性記録材料

(57)【要約】

【課題】発色感度が高く、かつ地肌及び画像の保存性、特に耐油・耐可塑剤性が優れた記録材料を提供すること。

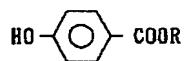
【解決手段】発色性染料を含有する記録材料において、一般式(I)

【化1】



で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物の少なくとも一種と、一般式(II)または一般式(III)

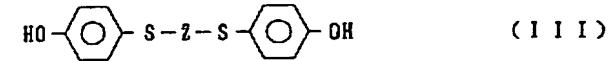
【化2】



(II)

(式中、Rは直鎖または分岐を有してもよい炭素数1～12の飽和あるいは不飽和炭化水素基、またはアラルキル基を表す。)

【化3】

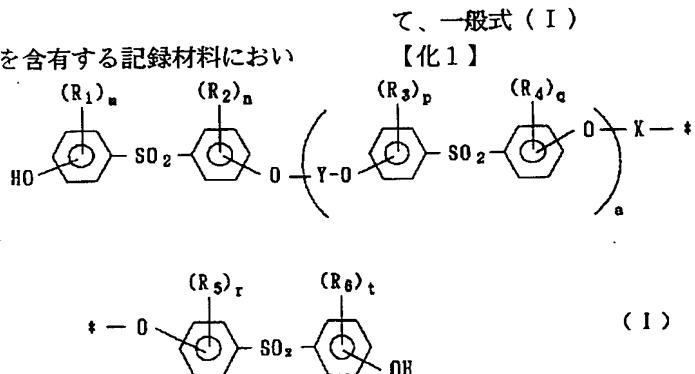


(III)

(式中、Zは直鎖または分岐を有してもよい炭素数1～12の飽和、不飽和あるいはエーテル結合を有してもよい炭化水素基を表す。)で表されるフェノール化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする記録材料により解決できる。

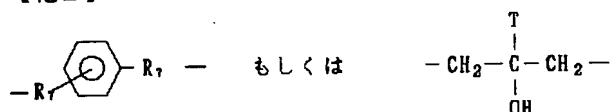
【特許請求の範囲】

【請求項1】 発色性染料を含有する記録材料において



〔式中、X及びYは各々相異なってもよく直鎖または分枝を有してもよい炭素数1～12の飽和、不飽和あるいはエーテル結合を有してもよい炭化水素基を表し、または、

【化2】



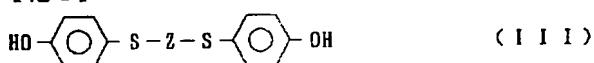
(R₇はメチレン基またはエチレン基を表し、Tは水素原子、C₁～C₄のアルキル基を表す。)を表す。R₁～R₆はそれぞれ独立にハロゲン原子、C₁～C₆のアルキル基、アルケニル基を示す。またm、n、p、q、r、tは0～4までの整数を表し、2以上の時はR₁～R₆は、それぞれ異なっていてもよい。aは0、1または2の整数を表す。)で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物の少なくとも一種と、一般式(II)または一般式(III)

【化3】



(式中、Rは直鎖または分岐を有してもよい炭素数1～12の飽和あるいは不飽和炭化水素基、またはアラルキル基を表す。)

【化4】



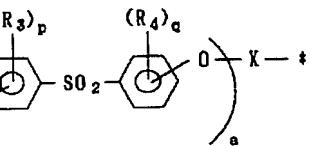
(式中、Zは直鎖または分岐を有してもよい炭素数1～12の飽和、不飽和あるいはエーテル結合を有してもよい炭化水素基を表す。)で表されるフェノール化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする記録材料。

【請求項2】 発色性染料を含有する記録材料において、一般式(Ⅰ)のaが0であるジフェニルスルホン架橋型化合物の一種または二種以上及び一般式(Ⅰ)のaが1または2であるジフェニルスルホン架橋型化合物の一種または二種以上と、一般式(II)または一般式(II)で表されるフェノール化合物の一種または二種以上とを含有することを特徴とする記録材料。

【請求項3】 一般式(Ⅰ)のaが0であるジフェニルスルホン架橋型化合物100重量部に対して、一般式

て、一般式(Ⅰ)

【化1】



(I)

(I)のaが1または2であるジフェニルスルホン架橋型化合物が0.05～100重量部であることを特徴とする請求項2記載の記録材料。

【請求項4】 一般式(Ⅰ)で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物100重量部に対して、一般式(II)または一般式(III)で表されるフェノール化合物が10～500重量部であることを特徴とする請求項1、2または3記載の記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は発色感度が優れ、かつ画像の保存性、特に耐油・耐可塑剤性が優れた記録材料に関する。

【0002】

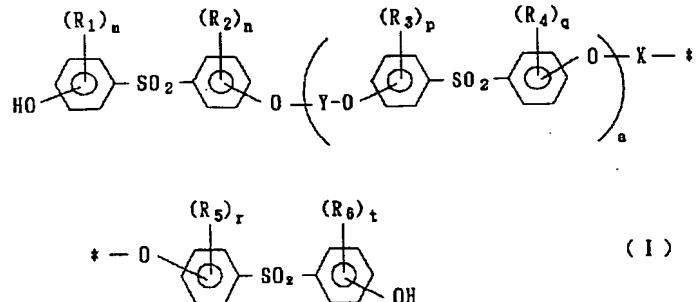
【従来の技術】発色性染料と顕色剤との反応による発色を利用した記録材料は、現像定着等の煩雑な処理を施すことなく比較的簡単な装置で短時間に記録出来ることから、ファクシミリ、プリンター等の出力記録のための感熱記録紙又は数枚を同時に複写する帳票のための感圧複写紙等に広く使用されている。これらの記録材料としては、速やかに発色、未発色部分(以下「地肌」と言う)の白度が保持され、又発色した画像及び地肌の堅牢性の高いものが要望されている。更に近年に至ってはラベル等記録画像の信頼性の重視される分野で多量に使用されるようになり、包装等に使用される有機高分子材料に含有される可塑剤や油脂類等に対して高い保存安定性を示す記録材料が求められている。そのために、発色性染料、顕色剤、保存安定剤等種々の助剤の開発努力がなされているが、発色の感度、地肌並びに画像の保存性をバランス良く充分に満足できるものは未だ見出されていない。

【0003】このうち、特に地肌及び画像の保存性について高い効果を示す材料として、国際公開WO93/06074、WO95/33714号にジフェニルスルホン誘導体が開示されているが、これらを用いた記録材料においては発色の感度が不足しており、この感度を改良して感度、保存性共に優れた記録材料を提供する技術が求められている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記のような従来の記録材料が有する欠点を改善し、発色感度が高く、かつ地肌及び画像の保存性、特に耐油・耐可塑剤性が優れた記録材料を提供することにある。

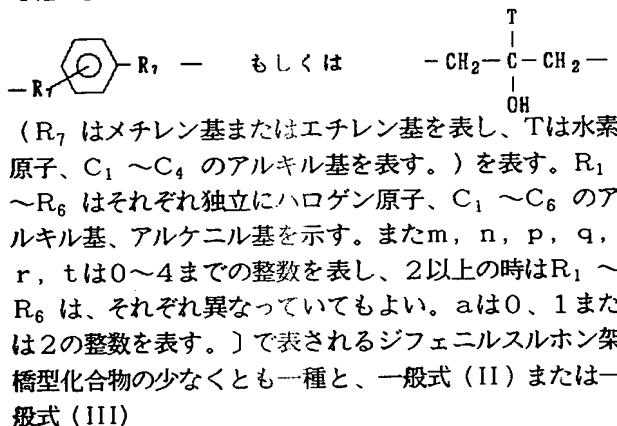
【0005】



〔式中、X及びYは各々相異なってもよく直鎖または分枝を有してもよい炭素数1～12の飽和、不飽和あるいはエーテル結合を有してもよい炭化水素基を表し、または、

【0007】

【化6】



【0008】

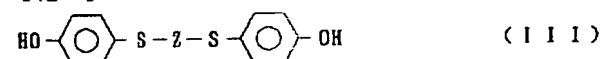
【化7】



(式中、Rは直鎖または分岐を有してもよい炭素数1～12の飽和あるいは不飽和炭化水素基またはアラルキル基を表す。)

【0009】

【化8】



(式中、Zは直鎖または分岐を有してもよい炭素数1～12の飽和、不飽和あるいはエーテル結合を有してもよい炭化水素基を表す。)で表されるフェノール化合物の少なくとも一種を含有することにより、発色感度が高く、かつ地肌及び画像の保存性、特に耐油・耐可塑剤性が優れた記録材料を提供するものである。

【0010】ここで一般式(I)においてXおよびYで

【課題を解決するための手段】本発明は発色性染料を含有する記録材料において、一般式(I)

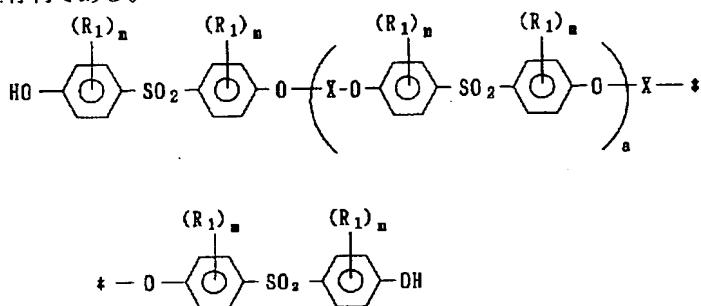
【0006】

【化5】

表される基を具体的に示すと以下のものが挙げられる。メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘptaメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、メチルエチレン基、メチレンエチレン基、エチルエチレン基、1, 2-ジメチルエチレン基、1-メチルトリメチレン基、1-メチルテトラメチレン基、1, 3-ジメチルトリメチレン基、1-エチル-4-メチル-1-テトラメチレン基、ビニレン基、プロペニレン基、2-ブチニレン基、エチニレン基、2-ブチニレン基、1-ビニルエチレン基、エチレンオキシエチレン基、テトラメチレンオキシテトラメチレン基、エチレンオキシエチレンオキシエチレン基、エチレンオキシメチレンオキシエチレン基、1, 3-ジオキサン-5, 5-ビスマチレン基、1, 2-キシリル基、1, 3-キシリル基、1, 4-キシリル基、2-ヒドロキシトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-メチルトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-エチルトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-プロピルトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-イソプロピルトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-ブチルトリメチレン基などが挙げられる。

【0011】R₁～R₆ のアルキル基又はアルケニル基は、C₁～C₆ のアルキル基またはC₂～C₄ のアルケニル基であり、具体的な例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-プロペニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1, 3-ブタンジエニル基、2-メチル-2-プロペニル基などが挙げられる。また、ハロゲン原子とは塩素、臭素、フッ素、ヨウ素を表す。特に一般式(I)のジフェニルスルホンの置換基として

は、無置換あるいは R_1 ～ R_6 のすべて同一、同位置にあるものが本化合物製造上有利である。



(式中、X、 R_1 、m、aは前記と同じ)

【0013】また一般式(II)においてXで表される基としては、好ましくはエチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ベンジル基、クロロベンジル基、メチルベンジル基などが挙げられ、特にベンジル基が好ましい。さらに一般式(III)においてZで表される基としては、好ましくはエーテル結合を有する炭化水素基であり、特にエチレンオキシエチレン基及びエチレンオキシメチレンオキシエチレン基が好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の記録材料においては、一般式(I)で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物の少なくとも一種と、一般式(II)または一般式(III)で表されるフェノール化合物の少なくとも一種を含んでいればよいが、その使用割合は一般式(I)で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物100重量部に対して、一般式(II)または一般式(III)で表されるフェノール化合物を10～500重量部、好ましくは25～300重量部、さらに好ましくは50～200重量部を使用する。

【0015】また本発明の記録材料においては、一般式(I)のaが0であるジフェニルスルホン架橋型化合物の一一種または二種以上及び一般式(I)のaが1または2であるジフェニルスルホン架橋型化合物の一一種または二種以上と、一般式(II)または一般式(III)で表されるフェノール化合物の一一種または二種以上とを含有することにより、感度と保存性が相乗的に向上する。この際一般式(I)で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物100重量部に対して、一般式(II)または一般式(III)で表されるフェノール化合物は10～500重量部、好ましくは25～300重量部、さらに好ましくは50～200重量部使用する。

【0016】さらに本発明の記録材料においては、一般式(I)のaが0であるジフェニルスルホン架橋型化合物100重量部に対して、一般式(I)のaが1または2であるジフェニルスルホン架橋型化合物が0.05～100重量部であり、これらジフェニルスルホン架橋型化合物100重量部に対して、一般式(II)または一般式(III)で表されるフェノール化合物を10～500重

【0012】

【化9】

量部、好ましくは25～300重量部、さらに好ましくは50～200重量部使用する。

【0017】本発明で使用する一般式(I)のaが0である化合物は、特開平7-149713号、国際公開W093/06074、WO95/33714号に記載の化合物であり、代表的には、

1, 3-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]-2-ヒドロキシプロパン
 1, 1-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]メタン
 1, 2-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]エタン
 1, 3-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]プロパン
 1, 4-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]ブタン
 1, 5-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]ペンタン
 1, 6-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]ヘキサン
 α, α' -ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]-p-キシレン
 α, α' -ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]-m-キシレン
 α, α' -ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]-o-キシレン
 2, 2'-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]ジエチルエーテル
 4, 4'-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]ジエチルエーテル
 1, 2-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]エチレン
 1, 4-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]-2-ブテン
 が挙げられる。

【0018】また、本発明の化合物は結晶を析出させる際の条件、例えば溶媒の種類、析出温度などによって結晶形が異なったり、あるいは溶媒との付加体を形成する場合がある。これらは、その結晶の融点、赤外分光分析

あるいはX線回折分析等で明らかにすることができ、本発明に属する。次に本発明で使用する一般式(I)のaが1あるいは2である化合物は、以下に例示することができる。

【0019】(1-1) 4, 4'-ビス{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-トランス-2-テニルオキシ}ジフェニルスルホン

融点(℃) 176~180

(1-2) 4, 4'-ビス{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシブチルオキシ}ジフェニルスルホン

融点(℃) 215~220

(1-3) 4, 4'-ビス{3-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシプロピルオキシ}ジフェニルスルホン

融点(℃) 237~242

(1-4) 4, 4'-ビス{2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシエチルオキシ}ジフェニルスルホン

(1-5) 4-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシブチルオキシ}-4'-{3-(4-ヒドロキシフェニルスルフォニル)フェノキシプロピルオキシ}ジフェニルスルホン

【0020】(1-6) 4-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシブチルオキシ}-4'-{2-(4-ヒドロキシフェニルスルフォニル)フェノキシエチルオキシ}ジフェニルスルホン

(1-7) 4-{3-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシプロピルオキシ}-4'-{2-(4-ヒドロキシフェニルスルフォニル)フェノキシエチルオキシ}ジフェニルスルホン

(1-8) 4, 4'-ビス{5-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシペンチルオキシ}ジフェニルスルホン

(1-9) 4, 4'-ビス{5-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシヘキシルオキシ}ジフェニルスルホン

(1-10) 4-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-トランス-2-テニルオキシ}-4'-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシエチルオキシ}ジフェニルスルホン

【0021】(1-11) 4-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-トランス-2-テニルオキシ}-4'-{3-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシプロピルオキシ}ジフェニルスルホン

(1-12) 4-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-トランス-2-テニルオキシ}-4'-{2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシエチルオキシ}ジフェニルスルホン

(1-13) 1, 4-ビス-4-[4-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2(t)ブチニルオキシ}フェニルスルホニル]フェノキシ-2-ブテン

融点(℃) 185~190

(1-14) 1, 4-ビス-4-[4-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2(t)ブチニルオキシ}フェニルスルホニル]フェノキシ-トランス-2-ブテン

融点(℃) 240~243

(1-15) 4, 4'-ビス-[4-{4-(2-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}ブチルオキシ]ジフェニルスルホン

【0022】(1-16) 4, 4'-ビス[4-{2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}ブチルオキシ]ジフェニルスルホン

(1-17) 4, 4'-ビス{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ}ジフェニルスルホン

融点(℃) 130~134

(1-18) 4, 4'-ビス{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 4-フェニレンビスマチレンオキシ}ジフェニルスルホン

(1-19) 4, 4'-ビス{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 3-フェニレンビスマチレンオキシ}ジフェニルスルホン

(1-20) 4, 4'-ビス{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 2-フェニレンビスマチレンオキシ}ジフェニルスルホン

【0023】(1-21) 2, 2'-ビス-4-[4-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ}フェニルスルホニル]フェノキシ-ジエチルエーテル

(1-22) α 、 α' -ビス-4-[4-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 4-フェニレンビスマチレンオキシ}フェニルスルホニル]フェノキシ-p-キシレン

(1-23) α 、 α' -ビス-4-[4-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 3-フェニレンビスマチレンオキシ}フェニルスルホニル]フェノキシ-m-キシレン

(1-24) α 、 α' -ビス-4-[4-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 2-フェニレンビスマチレンオキシ}フェニルスルホニル]フェノキシ-o-キシレン

(1-25) 2, 4'-ビス{2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ}ジフェニルスルホン

【0024】(1-26) 2, 4'-ビス{4-(2-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチ

ンオキシエトキシ} ジフェニルスルホン

(1-27) 4, 4' - ビス {3, 5-ジメチル-4- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ} ジフェニルスルホン

(1-28) 4, 4' - ビス {3-アリル-4- (3-アリル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ} ジフェニルスルホン
(1-29) 4, 4' - ビス {3, 5-ジメチル-4- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ} ジフェニルスルホン

(1-30) 4, 4' - ビス {3, 5-ジメチル-4- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ} ジフェニルスルホン

【0025】 (1-31) 4, 4' - ビス {3, 5-ジメチル-4- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 2-フェニレンビスメチレンオキシ} ジフェニルスルホン

(1-32) 4, 4' - ビス {3-アリル-4- (3-アリル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) 1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ} ジフェニルスルホン

(1-33) 4, 4' - ビス {3-アリル-4- (3-アリル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) 1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ} ジフェニルスルホン

(1-34) 4, 4' - ビス {3-アリル-4- (3-アリル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) 1, 2-フェニレンビスメチレンオキシ} ジフェニルスルホン

(1-35) 4, 4' - ビス {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ} ジフェニルスルホン

(1-36) 1, 3-ビス-4- [4- {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ} フェニルスルホニル] フェノキシ-2-ヒドロキシプロパン

【0026】 本発明において一般式 (I) の α が 0 である化合物と一般式 (I) の α が 1 または 2 である化合物を組合合わせて使用する場合、特に好ましい組合合わせを示すと次の通りである。

【0027】 (2-1) 2, 2' - ビス {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ} ジエチルエーテルと 4, 4' - ビス {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ} ジフェニルスルホンの組み合わせ

(2-2) α , α' - ビス {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ} - p - キシレンと 4, 4' - ビス {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ} ジフェニルスルホンの組み合わせ

(2-3) α , α' - ビス {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ} - m - キシレンと 4, 4' - ビス {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ} ジフェニルスルホンの組み合わせ

(2-4) α , α' - ビス {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ} - o - キシレンと 4, 4' - ビス {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 2-フェニレンビスメチレンオキシ} ジフェニルスルホンの組み合わせ

(2-5) 2, 2' - ビス {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ} ジエチルエーテルと 4, 4' - ビス {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ} ジフェニルスルホン及び 2, 2' - ビス-4- [4- {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ} フェニルスルホニル] フェノキシ-ジエチルエーテルの組み合わせ

【0028】 (2-6) α , α' - ビス {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ} - p - キシレンと 4, 4' - ビス {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ} ジフェニルスルホン及び α , α' - ビス-4- [4- {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ} フェニルスルホニル] フェノキシ-p - キシレンの組み合わせ

(2-7) α , α' - ビス {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ} - m - キシレンと 4, 4' - ビス {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ} ジフェニルスルホン及び α , α' - ビス-4- [4- {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ} フェニルスルホニル] フェノキシ-m - キシレンの組み合わせ

(2-8) α , α' - ビス {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ} - o - キシレンと 4, 4' - ビス {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 2-フェニレンビスメチレンオキシ} ジフェニルスルホン及び α , α' - ビス-4- [4- {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 2-フェニレンビスメチレンオキシ} フェニルスルホニル] フェノキシ-o - キシレンの組み合わせ

(2-9) 1, 4-ビス {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ} - トランス-2-ブテンと 4, 4' - ビス {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-トランス-ブテニルオキシ} ジフェニルスルホンの組み合わせ

(2-10) 1, 2-ビス {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ} - エタンと 4, 4' - ビス

{2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-エチルオキシ}ジフェニルスルホンの組み合わせ
【0029】(2-11) 1, 4-ビス{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}-ブタンと
4, 4'-ビス{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-ブチルオキシ}ジフェニルスルホンの組み合わせ

(2-12) 1, 6-ビス{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}ヘキサンと4, 4'-ビス{6-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-ヘキシルオキシ}ジフェニルスルホンの組み合わせ
(2-13) 1, 3-ビス{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}-2-ヒドロキシプロパンと4, 4'-ビス{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ}ジフェニルスルホンとの組み合せ

(2-14) 1, 3-ビス{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}-2-ヒドロキシプロパンと4, 4'-ビス{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ}ジフェニルスルホン及び、1, 3-ビス-4-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ]フェニルスルホニル]フェノキシ-2-ヒドロキシプロパンとの組み合せ。

【0030】本発明において一般式(II)で表されるフェノール誘導体のうち特に好ましいのは4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルである。また一般式(III)で表されるフェノール誘導体のうち特に好ましいのは1, 7-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3, 5-ジオキサヘプタン及び2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)ジエチルエーテルである。

【0031】本発明は発色性染料を使用する記録材料ならばどの様な用途にも使用でき、例えば感熱記録材料または感圧複写材料等に利用することができる。本発明を感熱記録紙に使用する場合には、既知の画像保存安定剤、顔色剤の使用方法と同様に行えばよく、例えば、本発明の化合物の微粒子および発色性染料の微粒子のそれぞれをポリビニルアルコールやセルロールなどの水溶性結合剤の水溶液中に分散された懸濁液を混合して紙等の支持体に塗布して乾燥することにより製造できる。

【0032】発色性染料に対する一般式(I)、(II)及び(III)で表される化合物の使用割合は、発色性染料1重量部に対して、一般式(I)、(II)及び(III)で表される化合物の合計量が1~10重量部、好ましくは1.5~5重量部である。本発明の記録材料の中には、発色性染料並びに、一般式(I)、(II)及び(III)で表される化合物以外に公知の顔色剤、画像安定剤、増感剤、塗料、分散剤、酸化防止剤、減感剤、粘着防止剤、消泡剤、光安定剤、蛍光増白剤等を必要に応じ含有させ

ことができる。

【0033】これらの薬剤は、発色層中に含有せしめてもよいが、多層構造からなる場合には、例えば保護層等任意の層中に含有せしめててもよい。特に、発色層の上部および/または下部にオーバーコート層やアンダーコート層を設けた場合、これらの層には酸化防止剤、光安定剤などを含有することができる。さらに、酸化防止剤、光安定剤は必要に応じマイクロカプセルに内包するかたちで、これらの層に含有させることができる。

【0034】本発明の記録材料に使用される発色性染料としては、フルオラン系、フタリド系、ラクタム系、トリフェニルメタン系、フェノチアジン系、スピロビラン系等のロイコ染料を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、酸性物質である顔色剤と接触することにより発色する発色性染料であれば使用できる。また、これらの発色性染料は単独で使用し、その発色する色の記録材料を製造することは勿論であるが、それらの2種以上を混合使用することができる。例えば赤色、青色、緑色の3原色の発色性染料または黒発色染料を混合使用して真に黒色に発色する記録材料を製造することができる。

【0035】これらの染料のうち、フルオラン系のものを例示すれば、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソペンチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロアミニノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアミニノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

【0036】3-ピロリジノ-6-メチル-7-アラリノフルオラン、3-ピベリジノ-6-メチル-7-アラリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-(m-トリフロロメチルアミニノ)フルオラン、3-ジベンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エトキシプロピル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-フロロアミニノ)フルオラン、3-ジエチルアミノベンゾ[a]フルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-(N, N'-ジベンジルアミノ)フルオラン、3, 6-ドメトキシフルオラン

2, 4-ジメチル-6-(4-ジメチルアミノフェニル)アミノフルオラン等が挙げられる。

【0037】また、近赤外吸収染料としては、3-(4-(4-(4-アニリノ)-アニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3, 3-ビス(2-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(4-メトキシフェニル)ビニル)-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3, 6, 6'-トリス(ジメチルアミノ)スピロ[フルオレン-9, 3'-フタリド]等が挙げられる。その他、3, 3-ビス(4'-ジエチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリドなども挙げられる。

【0038】前記の顕色剤としては、ビスフェノールA、4, 4'-sec-ブチリデンビスフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、2, 2-ジメチル-3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2'-ジヒドロキシジフェニル、ペンタメチレン-ビス(4-ヒドロキシベンゾエート)、2, 2-ジメチル-3, 3-ジ(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ジ(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン等のビスフェノール化合物、安息香酸亜鉛、4-ニトロ安息香酸亜鉛等の安息香酸金属塩、4-(2-(4-メトキシフェニルオキシ)エチルオキシ)サリチル酸などのサリチル酸類、サリチル酸亜鉛、ビス{4-(オクチルオキシカルボニルアミノ)-2-ヒドロキシ安息香酸}亜鉛等のサリチル酸金属塩、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ブトキシジフェニルスルホン、3, 4-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジアリルジフェニルスルホン、3, 4-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラブロモジフェニルスルホン等のヒドロキシスルホン類、4-ヒドロキシタル酸ジメチル、4-ヒドロキシタル酸ジフェニル等の4-ヒドロキシタル酸ジエステル類、2-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレン等のヒドロキシナフトエ酸のエステル類、ヒドロキシアセトフェノン、p-フェニルフェノール、4-ヒドロキシフェニル酢酸ベンジル、p-ベンジルフェノール、ハイドロキノン-モノベンジルエーテル、更にトリブロモメチルフェニルスルホン等のトリハロメチルスルホン類、4, 4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン等のスルホニルウレア類、テトラシアノキノジメタン類、2, 4-ジヒドロキシ-2'-メトキシベンズアニリドなどを挙げることができる。

【0039】前記の画像安定剤としては、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)-ジフェニルスルホン、4, 4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン、などのエボキシ基含有ジフェニルスルホン類、1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、4-(α -(ヒドロキシメチル)ベンジルオキシ)-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、2-プロパノール誘導体、サリチル酸誘導体、オキシナフトエ酸誘導体の金属塩(特に亜鉛塩)、その他水不溶性の亜鉛化合物等を挙げることができる。

【0040】増感剤としては例えば、ステアリン酸アミドなどの高級脂肪酸アミド、ベンズアミド、ステアリン酸アニリド、アセト酢酸アニリド、チオアセトアニリド、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ(4-メチルベンジル)、シュウ酸ジ(4-クロロベンジル)、フタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル、イソフタル酸ジベンジル、ビス(tert-ブチルフェノール)類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジエーテル類、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン、1, 2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタン、2-ナフトールベンジルエーテル、ジフェニルアミン、カルバゾール、2, 3-ジ-m-トリルブタン、4-ベンジルビフェニル、4, 4'-ジメチルビフェニル、m-ターフェニル、ジ- β -ナフチルフェニレンジアミン、1-ヒドロキシナフトエ酸フェニル、2-ナフチルベンジルエーテル、4-メチルフェニル-ビフェニルエーテル、2, 2-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)エタン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-4'-メチルジフェニルメタン等を挙げることができる。好ましくは、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2-ナフチルベンジルエーテルなどのエーテル類、m-ターフェニル、4-ベンジルビフェニルなどの芳香族炭化水素類を挙げることができる。

【0041】填料としては、シリカ、クレー、カオリソ、焼成カオリソ、タルク、サテンホワイト、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、プラスチックピグメントなどが使用できる。特に本発明の記録材料ではアルカリ土類金属の塩が好ましい。さらに炭酸塩が好ましく、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどが好適である。填料の使用割合は、発色染料1重量部に対して0.1~1.5重量部、好ましくは1~1.0重量部である。また、上記その他の填料を混合して使用することも可能である。

【0042】分散剤としては、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等のスルホコハク酸エステル類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルのナトリウム塩、脂肪酸塩等を挙げることができる。

【0043】酸化防止剤としては2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、

2, 2' -メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4' -プロピルメチレンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4' -ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4' -チオビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン等を挙げることができる。

【0044】減感剤としては脂肪族高級アルコール、ポリエチレングリコール、グアニジン誘導体等を挙げることができる。

【0045】粘着防止剤としてはステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、カルナウバワックス、パラフィンワックス、エステルワックス等を例示することができる。光安定剤としては、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレートなどのサリチル酸系紫外線吸収剤、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3', 4', 5', 6'-テトラヒドロフルイミドメチル)-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α, α-ジメチルベンジル)フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ドデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ウンデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ウンデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロ

キシ-3'-トリデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-テトラデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ペンタデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ヘキサデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2"-エチルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2"-エチルヘプチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2"-エチルオクチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2"-プロピルオクチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2"-プロピルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1"-エチルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1"-エチルヘプチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1"-エチルオクチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1"-プロピルオクチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1"-プロピルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、ポリエチレングリコールとメチル-3-(3-tert-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートとの縮合物などのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2'-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレートなどのシアノアクリレート系紫外線吸収剤、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、コハク酸-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)エステル、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル)マロン酸-ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペントメチル-4-ビペリジル)エステルなどのヒンダードアミン系紫外線吸収剤などを挙げることができる。

【0046】蛍光染料としては、以下のものが例示できる。

4, 4' -ビス[2-アニリノ-4-(2-ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=ニナトリウム塩
4, 4' -ビス[2-アニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミ

ノ) スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩

4, 4'-ビス[2-メトキシ-4-(2-ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ)スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩

4, 4'-ビス[2-メトキシ-4-(2-ヒドロキシプロピル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ)スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩

4, 4'-ビス[2-m-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩

4-[2-p-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ]-4'-(2-m-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ)スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=四ナトリウム塩

【0047】4, 4'-ビス[2-p-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=四ナトリウム塩

4, 4'-ビス[2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-4-フェノキシアミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩

4, 4'-ビス[2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-4-(p-メトキシカルボニルフェノキシ)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩

4, 4'-ビス[2-(p-スルホフェノキシ)-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=四ナトリウム塩

4, 4'-ビス[2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-4-ホルマリニルアミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩

4, 4'-ビス[2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2, 2'-ジス

ルホン酸=六ナトリウム塩

【0048】本発明の化合物を感圧複写紙に使用するには既知の画像保存安定剤、顔色剤あるいは増感剤を使用する場合と同様にして製造できる。例えば、公知の方法によりマイクロカプセル化した発色性染料を適當な分散剤によって分散し、紙に塗布して発色剤シートを作製する。また、顔色剤の分散液を紙に塗布して顔色剤シートを作製する。その際、本発明の化合物を画像保存安定剤として使用する場合には発色剤シートあるいは顔色剤シートのいずれの分散液中に分散して使用してもよい。このようにして作製された両シートを組合せて感圧複写紙が作製される。感圧複写紙としては、発色性染料の有機溶媒溶液を内包するマイクロカプセルを下面に塗布担持している上用紙と顔色剤(酸性物質)を上面に塗布担持している下用紙とからなるユニットでも、あるいはマイクロカプセルと顔色剤とが同一の紙面に塗布されているいわゆるセルフコンテントペーパーであってもよい。

【0049】その際使用する顔色剤または本発明化合物と混合して使用する顔色剤としては従来既知のものが用いられ、例えば酸性白土、活性白土、アバタルジャイト、ベントナイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸亜鉛、珪酸錫、焼成カオリソ、タルク等の無機酸性物質、蔥酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、コハク酸、スイアリン酸等の脂肪族カルボン酸、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、タル酸、没食子酸、サリチル酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-フェニルサリチル酸、3-シクロヘキシリサリチル酸、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3-メチル-5-ベンジルサリチル酸、3-フェニル-5-(2, 2-ジメチルベンジル)サリチル酸、3, 5-ジ-(2-メチルベンジル)サリチル酸、2-ヒドロキシ-1-ベンジル-3-ナフトエ酸等の芳香族カルボン酸、これら芳香族カルボン酸の亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、チタン等の金属塩、p-フェニルフェノール-ホルマリン樹脂、p-ブチルフェノール-アセチレン樹脂等のフェノール樹脂系顔色剤、これらフェノール樹脂系顔色剤と上記芳香族カルボン酸の金属塩との混合物等を挙げることができる。

【0050】

【実施例】以下、本発明の記録材料について実施例を挙げて詳細に説明するが、必ずしもこれだけに限定されるものではない。

実施例1

分散液A

2-アニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン	20.0 g
PVA-105 10%水溶液	105.0 g

分散液B

2, 2'-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホン)フェノキシ]ジエチルエーテル	20.0 g
PVA-105 10%水溶液	105.0 g

分散液C		
1, 7-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3, 5-		
ジオキサヘプタン	20.0g	
PVA-105 10%水溶液	105.0g	
分散液D		
シュウ酸ビス(4-メチルベンジル)	20.0g	
PVA-105 10%水溶液	105.0g	
分散液E		
塗料(炭酸カルシウム)	27.8g	
PVA-105 10%水溶液	26.2g	
純水	71.0g	

【0051】上記組成の混合物をそれぞれサンドグライナーで十分に摩碎して、分散液A、B、C、D、Eの各分散液を調製し、分散液A 1重量部、B 2重量部、C 1重量部、D 1重量部、E 4重量部、及びステアリン酸亜鉛分散液(中京油脂製のハイドリンZ-7-30)0.5重量部

0.5重量部を混合して塗布液を調製した。この塗布液をワイヤーロッド(No.12)を使用して白色紙に塗布、乾燥した後、カレンダー掛け処理をして感熱記録紙を作成した(塗布量は乾燥重量で約5.5g/m²)。

【0052】実施例2

実施例1において、分散液A 1重量部、B 2重量部、C 2重量部、E 4重量部、及びステアリン酸亜鉛分散液(中京油脂製のハイドリンZ-7-30)0.5重量部を混合して塗布液を調製し、他は実施例1と同様にして感熱記録紙を作成した。

【0053】実施例3

実施例1の分散液Bにおいて2,2'-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホン)フェノキシ]ジエチルエーテルの代りに、2,2'-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホン)フェノキシ]ジエチルエーテル75重量%、4,4'-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ]ジフェニルスルホン20重量%及び2,2'-ビス[4-(4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ]フェニルスルホニル)フェノキシ]ジエチルエーテル5重量%の混合物20.0gを使用し、他は実施例2と同様にして感熱記録紙を作成した。

【0054】実施例4

実施例1の分散液Cにおいて、1,7-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3,5-ジオキサヘプタンの代りに、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)ジエチルエーテルを使用し、他は実施例2と同様にして感熱記録紙を作成した。

【0055】実施例5

実施例1の分散液Cにおいて、1,7-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3,5-ジオキサヘプタンの代りに、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルを使用し、他は実施例2と同様にして感熱記録紙を作成した。

【0056】比較例1

実施例1において、分散液A 1重量部、B 2重量部、D 2重量部、E 4重量部、及びステアリン酸亜鉛分散液(中京油脂製のハイドリンZ-7-30)0.5重量部を混合して塗布液を調製し、他は実施例1と同様にして感熱記録紙を作成した。

【0057】比較例2

実施例1の分散液Cにおいて、1,7-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3,5-ジオキサヘプタンの代りに、4-イソプロポキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホンを使用し、他は実施例2と同様にして感熱記録紙を作成した。

【0058】比較例3

実施例1の分散液Cにおいて、1,7-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3,5-ジオキサヘプタンの代りに、ビスフェノールAを使用し、他は実施例2と同様にして感熱記録紙を作成した。

【0059】比較例4

実施例1において、分散液A 1重量部、C 2重量部、D 2重量部、E 4重量部、及びステアリン酸亜鉛分散液(中京油脂製のハイドリンZ-7-30)0.5重量部を混合して塗布液を調製し、他は実施例1と同様にして感熱記録紙を作成した。

【0060】試験例1(感熱紙の発色試験)

実施例1~5及び比較例1~3で作成した感熱紙を感熱紙発色試験装置(大倉電機製、TH-PMD、サーマルヘッドの抵抗値1204Ω)を使用し、印字電圧2.2V、パルス幅0.95ミリ秒の条件で発色させ、画像の光学濃度をマクベス反射濃度計RD-514(フィルタ-BW(ラッテン#106)を装着)を使用して測定した。その結果を第1表に示した。

【0061】

【表1】

第1表

	画像濃度
実施例 1	1.00
実施例 2	1.05
実施例 3	1.12
実施例 4	1.05
実施例 5	1.06
比較例 1	0.66
比較例 2	0.56
比較例 3	0.54

【0062】第1表における測定値は、大きい数値ほど

光学濃度が高いことを示している。即ち、本発明の記録材料は発色感度が優れていることを示している。実施例1～5の感熱紙は白色度も良好であった。

【0063】試験例2（感熱紙の耐可塑剤性試験）

実施例1～3及び比較例4で作成した感熱紙の発色画像の発色面に、塩化ビニルラップフィルムを密着させ、温度40°Cで16時間放置し、耐可塑剤性試験を行なった。それぞれ試験前後の画像の光学濃度をマクベス反射濃度計RD-514（フィルターBW（ラッテン#106）を装着）を使用して測定した。その結果を第2表に示した。なお、画像は感熱紙発色試験装置（大倉電機製、TH-PMD、サーマルヘッドの抵抗値1204Ω）を使用して印字電圧22V、パルス幅1.8ミリ秒の条件で発色させた。

【0064】試験例3（感熱紙の耐油性試験）

実施例1～3及び比較例4で作成した感熱紙について、試験例2と同様にして発色させ、この発色画像を、サラダ油に浸漬したまま、25°Cで24時間放置し、耐油性試験を行なった。それぞれ試験前後の画像の光学濃度をマクベス反射濃度計RD-514（フィルターBW（ラッテン#106）を装着）を使用して測定した。その結果を第2表に示した。

【0065】

【表2】

第2表

	耐可塑剤性試験結果			耐油性試験結果		
	試験前 画像濃度	試験後 画像濃度	画像残存 率（%）	試験前 画像濃度	試験後 画像濃度	画像残存 率（%）
実施例 1	1.32	0.57	43.2	1.32	0.88	66.6
実施例 2	1.32	0.63	47.7	1.32	0.90	68.3
実施例 3	1.28	0.96	75.0	1.28	1.05	82.0
比較例 4	1.38	0.17	12.3	1.38	0.15	11.0

$$\text{残存率} = \frac{\text{発色画像濃度（試験後）}}{\text{発色画像濃度（試験前）}} \times 100$$

【0066】第2表における測定値は、大きい数値ほど

光学濃度が高いことを示している。即ち、本発明の記録材料は耐可塑剤性及び耐油性が優れていることを示している。

【0067】

【発明の効果】本発明の記録材料は発色感度が高く、かつ画像の保存性、特に耐油、耐可塑剤性が優れている。